

BEST AVAILABLE COPY

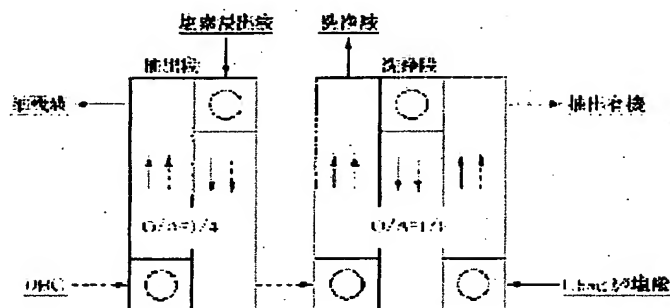
METHOD FOR RECOVERING VALUABLE METAL FROM COPPER ELECTROLYTIC SLIME

Patent number: JP2001207223
Publication date: 2000-09-11
Inventor: ASANO SATOSHI; HIRAGORI SHINICHI; KANESAKA ATSUSHI; HASHIKAWA TAKASHI; YAMADA TAKAHIRO; MANABE YOSHIAKI
Applicant: SUMITOMO METAL MINING CO
Classification:
- international: C22B11/06; C22B61/00; C22B11/00; C22B61/00;
(IPC1-7): C22B11/06; C22B61/00
- european:
Application number: JP20000015611 20000125
Priority number(s): JP20000015611 20000125

Report a data error here

Abstract of JP2001207223

PROBLEM TO BE SOLVED: To recover gold, platinum group metals, selenium and tellurium from copper electrolytic slime respectively selectively and also with high yields only by a simple wet operation. **SOLUTION:** (a) The slurry of copper electrolytic slime is treated with chlorine to leach valuable metals, thereafter, (b) the chlorine leach liquor is mixed with bis (2-butoxyethyl) ether, and gold is extracted into an organic phase, which is reduced with oxalic acid to recover gold, (c) the remaining extract is mixed with trioctyl methyl ammonium chloride and tributyl phosphate, and platinum group elements are extracted into an organic phase, which is reduced with hydrazine and sodium hydroxide, and platinum group elements are collected and separated, and (d) this remaining extract is reduced with sulfur dioxide, and selenium and tellurium are recovered in succession.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-207223
(P2001-207223A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ページコード (参考)

C 2 2 B 11/06

C 2 2 B 11/06

4 K 0 0 1

61/00

61/00

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-15611(P2000-15611)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 浅野 聡

愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金属
鉱山株式会社別子事業所内

(72) 発明者 平郡 伸一

愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金属
鉱山株式会社別子事業所内

(74) 代理人 100083910

弁理士 山本 正緒

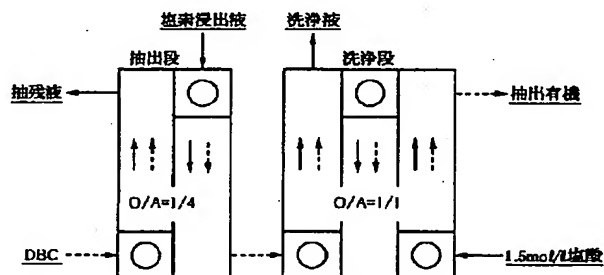
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅電解スライムからの有価金属の回収方法

(57) 【要約】

【課題】 銅電解スライムから、簡単な湿式操作のみによって、金、白金族元素、セレン、テルルをそれぞれ選択的且つ高収率で回収する。

【解決手段】 (a)銅電解スライムのスラリーを塩素で処理して有価金属を浸出した後、(b)その塩素浸出液にビス(2-ブトキシエチル)エーテルを混合して金を有機相に抽出し、稀酸にて還元して金を回収し、(c)その抽残液に塩化トリオクチルメチルアンモニウム及び磷酸トリブチルを混合して白金族元素を有機相に抽出し、ヒドラジン及び水酸化ナトリウムで還元して白金族元素を集合分離し、(d)この抽残液を二酸化硫黄で還元して、セレン及びテルルを順次回収する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅電解スライムを以下の(a)～(d)の工程に従って処理することを特徴とする銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

(a) 銅電解スライムのスラリーを塩素で処理することにより、金、白金族元素、セレン、テルルを浸出する工程、

(b) 得られた塩素浸出液にビス(2-ブトキシエチル)エーテルを混合して金を有機相に抽出し、この有機相を塩酸で洗浄した後、蔭酸にて還元することにより金を単体として回収する工程、

(c) 金を抽出した後の抽残液に塩化トリオクチルメチルアンモニウム及び磷酸トリブチルからなる混合物を混合して白金族元素を有機相に抽出し、この有機相を塩酸で洗浄した後、ヒドラジン及び水酸化ナトリウムで還元することにより白金族元素を単体として集合分離する工程、

(d) 白金族元素を抽出した後の抽残液を二酸化硫黄により還元し、セレン及びテルルを順次単体として回収する工程。

【請求項2】 上記工程(a)において、塩素浸出時の浸出液中の塩化物濃度を130g/リットル以下に維持することを特徴とする、請求項1に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【請求項3】 上記工程(b)において、塩素浸出液からビス(2-ブトキシエチル)エーテルで金を抽出する際に有機相中の金濃度を85g/リットル以下に維持することを特徴とする、請求項1に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【請求項4】 上記工程(c)において、白金族元素を抽出した有機相を洗浄する際に、濃度0.75mol/リットル以上の塩酸を用いることを特徴とする、請求項1に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【請求項5】 上記工程(c)において、白金族元素を還元した後の有機相を再度抽出に使用する際に、塩酸を添加してpH1以下に調整することを特徴とする、請求項1又は4に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【請求項6】 上記工程(d)において、白金族元素を抽出した後の抽残液を二酸化硫黄で還元する際に、液の酸化還元電位を400～500mVに維持し、液温を50～80℃に維持すると共に、還元開始前に予めセレンメタルを懸濁させ、抽残液を還元容器に連続的に給液し、且つ還元開始時のセレン濃度と連続還元中のセレン濃度の差を5g/リットル以下に保つことにより、セレンを回収することを特徴とする、請求項1に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【請求項7】 上記工程(d)において、セレン回収後の液の酸化還元電位を290～380mVに維持することにより、テルルを回収することを特徴とする、請求項1

又は6に記載の銅電解スライムからの有価金属の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅の電解精製工程で発生するアノードスライム（銅電解スライム）から有価金属を回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、銅電解スライムは、湿式法により脱銅した後、乾式法によりセレン、アンチモン、鉛、錫、ビスマス、テルルなどを分離し、最後に金、銀、白金族の合金を得て、これを電解を中心とした湿式法により処理することにより、個々の貴金属元素を回収していた。

【0003】 しかし、この方法では、貴金属を回収するまでの期間が長いため、系内滞留期間中の金利負担が大きく、エネルギーの消費量が大きいため、工程毎に固形物の運搬をするため自動化が困難である、排ガスによる作業環境の汚染がある、スライムの組成及び化合物の形態への対応力が低いなどの問題があった。

【0004】 そこで近年では、湿式を中心とした処理方法が徐々に採用されている。湿式的な銅電解スライムの処理プロセスについては、多数の方法が提案されているが、セレン分離に湿式還元法を採用するか、焙焼法を採用するかにより、以下の二つの方法に大別される。

【0005】 第一の方法は、K. E. Sutliff et al, JO M, August(1996), pp42-44, J. E. Hoffmann et al, Proceedings of COPPER 95-COBRE 95 International Conference Volume III(1995), The Metallurgical Society of CIM, pp41-57, 特開平9-316559号公報、及び特開平9-316561号公報に記載されている方法である。

【0006】 即ち、銅電解スライムから硫酸と酸素を用いて高温高圧下でテルルの一部と銅を浸出し、その残渣から塩酸及び過酸化水素あるいは塩素にて金、白金族元素、セレン、テルルを浸出する。次に、この浸出液にビス(2-ブトキシエチル)エーテル（以後DBCと表記する）を混合することにより金を抽出し、その抽残液を二酸化硫黄で還元してセレン、テルル、白金族元素を回収する。セレン、テルル、白金族元素の混合物はメタル状態のまま蒸留することにより、セレンとテルル及び白金族元素とに分離される。塩素浸出残渣は、アンモニア水にて処理することにより銀を浸出し、この浸出液から銀が粉末として回収される。

【0007】 第二の方法は、J. E. Hoffmann et al, HY DROMETALLURGY '94, the Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, CHAPMAN & HALL(1994), pp69-105に記載されている方法である。

【0008】 即ち、銅電解スライムを硫酸による加圧浸

出にて、脱銅、脱テルルを行なう工程までは上記第一の方法と同じであるが、その後残渣を硫酸と混合し、焙焼することによりセレンを揮発分離すると同時に、残渣中の銀を硫酸銀に変換する。硫酸焙焼残渣は、まず、硝酸カルシウム水溶液を用いて銀を浸出し、この浸出液を電解することにより銀メタルを回収する。銀を浸出した残渣は、塩酸及び塩素にて金、白金族、セレン、及び残留しているテルルを浸出する。この浸出液にDBCを混合して金を抽出するが、この原理は第一の方法と同じである。更に、この抽残液をヒドラジン還元することにより、白金族元素とテルルとを金属粉として回収する。

【0009】尚、この第二の方法における硫酸焙焼残渣から銀を回収する法としては、上記第一の方法と同様に、アンモニアを使用する方法、亜硫酸ナトリウムを使用する方法も提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記第一の方法では、塩素浸出の際に一定濃度の塩酸、塩化物を添加後、酸化剤塩素により浸出するため、浸出する対象となるスライムの組成、特に反応により塩化物イオンを生成する銅、セレンの品位が変化すると、浸出液の塩化物濃度が変化する。そのため、これらの元素の含有量が大きく増加した場合には、浸出液中の塩化物濃度が増大し、スライム中のアンチモン溶出率が増大するという問題点があった。浸出液中のアンチモン濃度の増大は、金の抽出、洗浄工程におけるクラッドの発生や、金還元工程における金メタル中への不溶性アンチモン化合物の混入を引き起こしていた。

【0011】また、金の回収直後にセレンを回収するため、金を完全に回収しないと、液中に残留した金がセレン中に全量混入してしまう。そのため、水相への金の残留を防止する必要から、有機相への金の濃度を上昇させることが出来なかった。また、セレンと共沈しやすい白金族元素が共存した状態でセレンを回収するため、製品化可能な純度のセレンを溶液から直接回収することは不可能であり、蒸留工程等の精製工程が必要不可欠であった。更に、白金族元素がセレンとテルルの共沈のみにより回収されるため、特にセレン、テルルとの沈殿率が低いイリジウム、ルテニウムの回収は困難であった。

【0012】第二の方法においては、焙焼時に揮発する二酸化セレン中に煙灰が混入した状態で直ちに還元されるため、3N以上の品位をもつセレンの回収は殆ど不可能であった。また、焙焼工程を経由するため、白金族元素は酸化され、不活性化していずれも浸出率が低下し、特に酸化を受けやすいロジウム、イリジウム、ルテニウムの浸出は困難であった。

【0013】更に、両方法に共通する問題点としては、脱銅工程と塩素浸出工程の2工程でテルルが不完全に浸出されるため、テルルの回収工程が煩雑になるという問題点があった。

【0014】本発明は、上記した従来方法の問題点に鑑み、銅電解スライムから簡単な湿式操作のみによって、金、白金族元素、セレン、テルルを選択的に且つ高収率で回収する方法を提供することを目的とする。

【0015】特に、銅電解スライムの組成が変動しても金抽出工程以降に支障を来さず、また金の回収を完全に行なわなくてもセレンメタルへの混入を防止でき、更にセレンと共沈しやすい白金族元素のセレンメタルへの混入を防止し、且つ白金、パラジウム、ロジウムに加え、イリジウム、ルテニウムも回収できるうえ、一工程でテルルを効率よく回収できる方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する銅電解スライムからの有価金属の回収方法は、以下の(a)～(d)の工程に従って処理することを特徴とする、即ち(a) 銅電解スライムのスラリーを塩素で処理することにより、金、白金族元素、セレン、テルルを浸出する工程、(b) 得られた塩素浸出液にビス(2-ブトキシエチル)エーテルを混合して金を有機相に抽出し、この有機相を塩酸で洗浄した後、蔭酸にて還元することにより金を単体として回収する工程、(c) 金を抽出した後の抽残液に塩化トリオクチルメチルアンモニウム及び磷酸トリブチルからなる混合物を混合して白金族元素を有機相に抽出し、この有機相を塩酸で洗浄した後、ヒドラジン及び水酸化ナトリウムで還元することにより白金族元素を単体として集合分離する工程、(d) 白金族元素を抽出した後の抽残液を二酸化硫黄により還元し、セレン及びテルルを順次単体として回収する工程、を含むものである。

【0017】また、上記工程(a)においては、塩素浸出時の浸出液中の塩化物濃度を130g/リットル以下に維持することを特徴とし、上記工程(b)においては、塩素浸出液からビス(2-ブトキシエチル)エーテルで金を抽出する際に有機相中の金濃度を85g/リットル以下に維持することを特徴とする。

【0018】上記工程(c)において、白金族元素を抽出した有機相を洗浄する際に、濃度0.75mol/リットル以上の塩酸を用いること、また白金族元素を還元した後の有機相を再度抽出に使用する際に、塩酸を添加してpH1以下に調整することを特徴とする。

【0019】上記工程(d)においては、白金族元素を抽出した後の抽残液を二酸化硫黄で還元する際に、液の酸化還元電位を400～500mVに維持し、液温を50～80℃に維持すると共に、還元開始前に予めセレンメタルを懸濁させ、抽残液を還元容器に連続的に給液し、且つ還元開始時のセレン濃度と連続還元中のセレン濃度の差を5g/リットル以下に保つことにより、セレンを回収することを特徴とする。また、セレン回収後の液の酸化還元電位を290～380mVに維持することによ

り、テルルを回収することを特徴とする。

【0020】

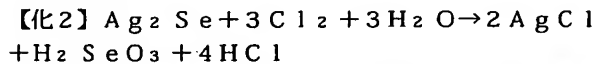
【発明の実施の形態】本発明では、金を抽出して回収する工程(b)と、セレン及びテルルを還元して回収する工程(d)との間に、金の抽出も可能な白金族元素抽出工程(c)を設けることにより、後の工程(d)でのセレン回収における白金族元素の共沈を防止し、従来方法では銅電解スライムから直接回収が困難であったイリジウム、ルテニウムも回収可能となる。また、工程(b)において金の完全な抽出が出来ない場合でも、総合的な収率の低下を防止することが可能である。

【0021】以下に、各工程を詳細に説明する。まず、工程(a)の銅電解スライムの塩素浸出では、塩素とスライム中の成分との反応により塩化物イオンが生成するが、塩化物上昇の主要因は銅とセレンである。銅、セレンによって生成する塩化物イオンの生成反応を下記化学式1～2に示す。

【0022】



【0023】



【0024】銅電解スライム中の銅及びセレン含有量は、その原料となる鉱物組成や前処理方法による変動が大きく、初期の塩酸及び塩化物濃度を一定に保っていても、最終的な浸出液中の塩化物濃度は大きく変化する。後工程で特に有害なアンチモンは塩化物濃度の上昇により急激に増大するため、工程(a)での浸出液中の塩化物濃度の管理が非常に重要であることが確認された。

【0025】即ち、塩化物濃度が130g/リットルを越えるとアンチモン濃度が大きく増大するため、浸出液中の塩化物濃度は130g/リットル以下に維持することが好ましく、110g/リットル以下に維持することが更に好ましい。浸出液中の塩化物濃度は、原料中のセレン品位と金属銅の品位から計算で求めることが可能であり、また塩素浸出スラリーの母液の塩化物濃度をモニタリングし、この濃度が目標濃度を越えた場合に水を添加して濃度調整することによっても調整可能である。

【0026】このような塩化物濃度の管理により、原料組成の変化にも対応することができ、また従来行われている塩素浸出前の脱銅も必ずしも必要がなくなる。更に、アンチモンと同様に、塩化物濃度の上昇によって溶解度が増加する鉛の溶出もコントロールすることが出来る。途中で水を添加して塩化物濃度する場合、水の添加によりアンチモンなどが加水分解して沈殿を生成するため、濾過する前の添加が望ましい。

【0027】塩素浸出液は、Bruce F Rimmer, Chemistry and Industry, 19 (1974), pp63-66に記載されているように、次の工程(b)において、金の抽出溶媒であるビス(2-ブトキシエチル)エーテルにより金の抽出を行な

う。共抽出された不純物を塩酸により洗浄した後、稀酸水溶液と加熱することにより、金を逆抽出すると同時に金属状態にまで還元する。還元時には、塩化ナトリウムなどの塩化物を添加することにより塩化銀などの難溶性塩化物の共析を防止できる。また、pH調整剤として尿素を使用することにより、金の還元を促進し且つ加水分解しやすい不純物の共沈を防止することが出来る。

【0028】この金の抽出工程において、従来は水相中に残存する金の濃度を1mg/リットル以下まで回収することを目標としていたため、溶媒中の金濃度は通常30g/リットル以下に管理されていた。しかし、本発明では、次工程である白金族元素の抽出工程において金が0.1mg/リットル以下まで抽出可能であるため、水相中の金の残存量を増加することができ、有機相中の金濃度を大幅に増加させることが可能である。この場合、抽出できる金濃度の上限は、金を抽出した有機相と水相の密度が等しくなる点となる。水相の比重により有機相中の最大金濃度は変動するが、例えば有機相の洗浄に1.5mol/リットルの塩酸を使用した場合、金濃度は85g/リットルまで上昇させることが可能である。このように有機相の金濃度を上昇させることにより、抽出以降の有機洗浄、金還元設備の容量を小さくすることが出来る。

【0029】次の工程(c)において、金の抽残液から、特願平10-362079号公報記載のように、塩化トリオクチルアンモニウム(以後TOMACと表記する)と磷酸トリブチル(以後TBPと表記する)の混合物を用いて、白金族元素の抽出を行なう。この工程では、特に後工程でセレンと共沈しやすい白金及びパラジウムを1mg/リットル以下まで抽出除去可能であるため、白金族元素の早期回収と共に、セレンの汚染並びに白金族元素の損失を防止することができる。

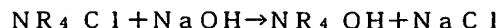
【0030】白金族元素の抽出時には、白金族元素と共に、銅やセレンの他、少量のアンチモンが共抽出される。これは、スライム浸出時に塩化物濃度を管理していても浸出液中のアンチモン濃度を完全にゼロには出来ないため、常に低濃度のアンチモンが水相及び有機相に分布しているためである。共抽出された元素は塩酸により洗浄除去されるが、その際に塩酸濃度が低すぎるとアンチモンのみが加水分解して、沈殿することがある。そこで、白金族元素を抽出した有機相を洗浄する場合には、濃度0.75mol/リットル以上の塩酸を使用することが望ましい。塩酸濃度の上限は特に限定されないが、塩酸濃度が高いほど洗浄の効率が徐々に低下するため、通常のスライムの塩素浸出液の塩化物濃度である3mol/リットル以下にすることがより好ましい。

【0031】白金族元素を抽出し、洗浄工程を経た有機相は、ヒドラジンと水酸化ナトリウムを用いた還元処理により、白金族元素を金属粉として回収するが、このとき下記化学式3に示すように、TOMACの形態が変化

する副反応が進行する。尚、化学式3において、Rはオクチル基を表し、 NR_4Cl はTOMACを表す。

【0032】

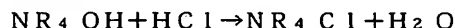
【化3】



【0033】この副反応で生成した NR_4OH は、溶媒でありながらアルカリ性であるため、そのまま抽出工程へ繰り返すと、水相中のアンチモンが加水分解して、抽出時に沈殿を生成する。そこで、逆抽出後の有機相に塩酸を添加し、下記化学式4に示すように元の形態に戻すことにより、この沈殿生成を防止する。完全に NR_4OH が元の NR_4Cl に戻るためには、 $\text{pH}1$ 以下となるように塩酸を添加すればよい。この pH の下限は特に限定されないが、経済性や塩酸排水の増大等を勘案すると、 $\text{pH}0$ 以上であることが望ましい。

【0034】

【化4】



【0035】尚、水相の pH を予め下げることで、 OH 型TOMACによる pH 上昇を防止する方法も可能であるが、有機相と水相の界面の局所的な pH 上昇を配慮すると、抽出剤そのものの pH 調整がより好ましい方法であるといえる。

【0036】上記白金族元素の抽残液からは、次の工程(d)において、二酸化硫黄による還元によりセレンが回収される。抽残液中には、白金族元素のうち特に沈殿しやすい白金、パラジウムは既に分離されているが、より沈殿しにくい元素であるロジウム、ルテニウム、イリジウムは残存しており、これらの共沈防止策を講じることで、セレン品位を更に上昇させることが出来る。

【0037】一般に、亜セレン酸、セレン酸を含む水溶液は、約 50°C 以下で還元することにより赤色セレンが生成し、この形態のセレンには白金、パラジウム以外の白金族元素は殆ど共沈しないが、この低温還元法をスライムの浸出液にそのまま適用すると、酸濃度が低すぎるため反応速度が非常に遅くなる。一方、この温度より高い温度領域、即ち $50\sim 80^\circ\text{C}$ の領域においても、赤色セレンほどではないが、白金族元素の沈殿率が低いセレンの生成領域が存在するが、この温度領域はゴム状のセレンが析出しやすいため、工業的にセレンを回収するには不適切な条件とされている。

【0038】しかしながら、反応槽への給液を連続的に行ない、且つ反応槽内の初期セレン濃度と連続還元反応中のセレン濃度の差を極力小さく保つことにより、単位時間当たりの新規発生ゴム状セレンの割合を低く抑えることができる。同時に、還元初期にセレンメタルの粉末を懸濁することにより、新規発生セレンがセレンメタル

粉末の表面に析出し、ゴム状セレンが析出しても相互の融着を防止することが可能であることが明らかになった。また、上記セレンの濃度変化が大きいほどゴム状セレンが多く析出するが、変動幅が 5g/リットル 以下であれば改善が見られ、 2g/リットル 以下では高温で生成したセレンと全く変わらない状態の還元物が回収される。

【0039】二酸化硫黄による還元電位に関しては、 400mV 未満では、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ の温度領域であっても不純物の析出が増加し、逆に 500mV を越えるとセレンの還元率が低下するため、 $400\sim 500\text{mV}$ の範囲が好ましい。更に、品位及び収率を同時に十分に満たす電位としては、 $440\sim 480\text{mV}$ の範囲が特に好ましい。

【0040】これらの各条件の組み合わせにより、品位的にも、物理的にも、従来の亜セレン酸の二酸化硫黄還元により得られるセレン粉と同等の、具体的には 99.9% 以上の品質のセレンを回収することができる。

【0041】セレンを還元回収した後の液は、更に液の還元電位を下げることで、テルルが回収される。還元電位が 290mV 未満では液中の二酸化硫黄濃度が飽和濃度に近くなり、二酸化硫黄の効率が低下するうえ、共存する銅イオンの還元が進行して塩化銅(I)が沈殿し、テルル中に混入するため好ましくない。また、 380mV を超えると、テルルの還元そのものが不完全になる。従って、テルルの還元電位としては、 $290\sim 380\text{mV}$ の範囲が好ましいが、テルルの品位と還元率を同時に十分に満たすためには $310\sim 350\text{mV}$ の範囲が更に好ましい。尚、液の温度はテルル品位に影響しないが、温度が高いほど反応速度は上昇し、特に好ましい還元温度は $80\sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0042】ここで得られるテルルは製品レベルの品位に達していないが、溶解の後、電解法、沈殿法、溶媒抽出法などの既存の方法により精製することにより、 $99.9\sim 99.99\%$ まで純度を高めることが出来る。

【0043】尚、本発明は、銅電解スライムの処理を対象にしているが、これに限定されず、金、白金族元素、セレン、テルルのいずれかを含む混合物の処理に対しても同様に適用可能である。

【0044】

【実施例】実施例1

下記表1に示す組成(重量%)の銅電解スライムのうち、組成Aを 918kg 、組成Bを 116kg 、及び組成Cを 39kg 分取し、これらを 3560リットル の水に混合してスラリーとした。

【0045】

【表1】

	Au	Ag	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh
組成A	1.26	10.5	0.0212	0.0904	0.0139	0.0518	0.0097
組成B	2.27	7.26	0.0011	0.0087	0.0006	0.0004	<0.0001
組成C	2.17	4.66	0.0008	0.0085	0.0006	0.0004	0.0001

	Se	Te	Bi	Sb	Cu	Pb
組成A	6.01	1.31	2.4	3.77	12.8	16.4
組成B	17.5	0.81	1.07	2.90	13.6	2.64
組成C	8.82	0.48	0.60	0.83	31.2	4.32

【0046】このスラリーを槽内の滞留時間が4時間になるように流量を調整して連続的に反応槽へ導入し、反応槽内では85℃にて、液に塩素が飽和する1000mV以上の電位が維持されるように塩素を吹込み、スライムの浸出を行なった。塩素浸出後、スラリーを遠心分離器で固液分離し、残渣は洗浄液が無色になるまで洗浄した。下記表2に、残渣洗浄液を含む浸出液の組成(g/

l)と洗浄後の残渣の組成(%)、ただしPt、Pd、Ir、Ru、Rhはppm)、及び各元素の浸出率(%)を示す。尚、浸出液中の塩化物濃度は86.9g/lであった。

【0047】

【表2】

	産出量	Au	Ag	Pt	Pd	Ir	Ru
浸出液	3360(l)	3.38	0.051	0.039	0.19	0.017	0.12
残渣	444(kg)	0.015	22.4	2.7	8	1	54
浸出率		99.4	0.17	99.1	99.5	99.2	94.4

	Rh	Se	Te	Bi	Sb	Cu	Pb
浸出液	0.016	16.7	2.67	1.90	0.73	30.1	1.27
残渣	14	0.14	0.11	1.83	3.54	0.37	31.4
浸出率	89.6	98.9	94.8	44.0	13.5	98.4	2.97

【0048】得られた浸出液の2580リットルを分取し、645リットルのDBCを用いて金を抽出した。抽出にはミキサーセトラを用い、連続2段にて有機相と水相を向流で攪拌機混合しながら抽出を行なった。混合の滞留時間は10分、相分離時間は20分とした。金を抽出した有機相は1.5mol/lの塩酸645リットルを用い、ミキサーセトラを使用して、3段にて連続向流で洗浄を行なった。抽出及び洗浄の液の流れを、ミ

キサーセトラの概念図として図1に示した。

【0049】反応後の抽残液、洗浄液、洗浄後の抽出有機相の組成(g/l)を下記表3に示す。金の抽出率は99.85%、金を抽出した溶媒の洗浄による金の損失は0.09%であった。尚、洗浄液中の金は、洗浄液を抽出段に供給することにより回収可能である。

【0050】

【表3】

	産出量	Au	Ag	Pt	Pd	Ir	Ru
抽残液	2580(l)	0.004	0.052	0.039	0.19	0.016	0.085
洗浄液	600(l)	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
抽出有機	645(l)	13.5	<0.001	0.001	0.001	<0.001	<0.001

	Rh	Se	Te	Bi	Sb	Cu	Pb
抽残液	0.015	17.4	2.71	2.09	0.76	29.2	1.31
洗浄液	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.004	0.046	<0.001
抽出有機	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

【0051】金を抽出した有機相のうちの90リットルを分取して、水50リットル、食塩2900g(1mo

l/1相当)、碳酸二水和物1750g(計算量の1.5倍)、尿素1110g(計算量の1.5倍)と混合し、90

℃まで昇温した。この混合物の電位を90℃において測定し、680mVに到達した時点で混合物を冷却し、固液分離した。回収した金メタルは、付着している油分をメタノールにて洗浄した後、塩酸にて酸洗した。還元後の有機相と逆抽出後の水相の組成(g/l)、還元金の品位(ppm)を下記表4に示す。金の還元率は97.

	産出量	Au	Ag	Pt	Pd	Ir	Ru
還元後液	50(1)	0.071	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
有機相	90(1)	0.29	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
還元金	1185(g)		0.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

	Rh	Se	Te	Bi	Sb	Cu	Pb
還元後液	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
有機相	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
還元金	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

【0053】金抽出後の抽残液2580リットルをTO MAC:TBP=1:1の混合溶媒2580リットルを用いて抽出を行ない、更に抽出後の有機相を0.75m 20 o l/lの塩酸1290リットルで洗浄した。上記の抽出はミキサーセトラを用い、抽出5段及び洗浄5段にて実施した。滞留時間は抽出及び洗浄とも10分、相分離時間は20分とした。抽出と洗浄の液の流れを、ミキ

6%であるが、金を含む還元後の水相と有機相は全量繰り返されるため、同じ溶媒と水相を使用して抽出～還元操作を繰り返すと、金の還元率の平均値は99.7%となる。

【0052】

【表4】

サーセトラーの概念図として図2に示した。金抽出の場合と異なり、洗浄液は最終的に抽残液と混合するため、抽出段の相比はO/A=2/3となる。混合後の白金族抽残液及び洗浄後の白金族抽出有機相の組成(g/l)を下記表5に示した。

【0054】

【表5】

	産出量	Au	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Se	Cu
抽残液	3870(1)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.009	0.009	10.5	19.4
抽出有機	2580(1)	0.004	0.039	0.19	0.016	0.072	0.072	1.65	0.10

【0055】この工程において、白金族元素は、Pt: 99.9%以上、Pd: 99.9%以上、Ir: 99.1 30 %, Ru: 84.2%, Rh: 80.0%が抽出され、金抽出工程で残留した金もこの工程で回収されるため、浸出液からの収率は99.99%に達する。

【0056】抽出した有機相は、その50リットルを分取して水25リットルと混合し、その状態で水酸化ナトリウムにてpHを13に上昇させた後、電位が-500

mVになるまで60%ヒドラジン水和物を添加して還元した。この電位とpHを1時間維持した後、固液分離した。還元後の有機相と水相の組成(g/l)、白金族還元物の組成(湿潤%)を下記表6に示した。尚、還元物中には、表6記載の成分のほかに、BiとPbが検出された。

【0057】

【表6】

	産出量	Au	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Se	Cu
還元後水相	25(1)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0001	0.002	<0.001	3.07	<0.001
還元後有機	50(1)	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	1.83	<0.005
還元物	0.225(kg)	0.09	0.87	4.2	0.36	1.6	0.27	0.73	2.2

【0058】白金族元素を抽出した後の抽残液は、二酸化硫黄にて還元してセレンを回収した。即ち、反応槽にpH=0.2の硫酸とセレン濃度で1g/l相当の亜セレン酸とを含む水溶液を装入し、更に金属セレン粉末を10g/l相当懸濁させた後、65℃に昇温し、電位が460mVになるまで二酸化硫黄を溶解した。次いで、上記表5に示す抽残液を反応槽内へ連続的に供給した。供給速度は、槽内の滞留時間が4時間になるように維持 50

した。

【0059】還元後の母液組成(g/l)、及び回収したセレンの品位(ppm)を下記表7に示す。表7記載の元素以外では、原理的に二酸化硫黄による還元を受けない元素であるビスマス、アンチモン、鉛、砒素は10ppm以下、硫黄は26ppmであった。セレンの還元率は、91.2%であった。尚、10日間連続で通液を行なったが、ゴム状セレンの析出による固着は観察され

ず、粒度分布、操作型電子顕微鏡による観察結果においても、同じ組成の液を85℃で還元した金属セレンと殆ど差が見られなかった。

【0060】

【表7】

	産出量	Au	Pd	Ir	Ru	Rh	Se	Te	Cu
還元後液	3870(1)			<0.0001	0.009	0.002	0.92	1.84	19.4
セレン	37.1(kg)	<10	<10	<10	17	55		17	23

【0061】上記のごとくセレンを還元回収した後、更に二酸化硫黄にて低電位で還元することにより、テルルを回収した。即ち、セレン還元後の液を85℃に加熱し、電位が330mVになるまで二酸化硫黄を吹込んだ。その後、滞留時間が4時間になるように連続的にセレン還元後液を給液し、電位及び温度は初期の値に維持

した。テルル還元後液の組成(g/l)及びテルルメタルの品位(%)を下記表8に示す。液中に残存した白金族元素のうち、ルテニウム以外は完全にテルル中に補足され、回収されることが確認された。

【0062】

【表8】

	産出量	Pt	Pd	Ir	Ru	Rh	Se	Te	Cu
還元後液	3870(1)	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.004	<0.0001	<0.0001	0.127	18.5
セレン	11.5(kg)	0.005	0.015	<0.001	0.16	0.05	31.0	57.6	4.5

【0063】実施例2

実施例1の表2に示す浸出液を、抽出剤としてDBCを用い、相比O/A=1/16にて、向流2段で金の抽出を行なった。抽出後の抽残液中及び有機相中の金濃度(g/l)を下記表9に示す。

【0064】

【表9】

抽残液1段	抽残液2段	抽出1段有機相
0.106	0.046	59.62

【0065】有機相中のDBCを60g/l程度まで上昇させると、水相中の金濃度は上昇するものの、金の回収率、即ち抽出1段有機相の金量と抽出1段有機相の金量と抽残液2段の金量との合計で割った値は、98.8%であった。尚、実施例1で述べたように、残留した金は次工程である白金族抽出工程で全量回収可能である。

【0066】この有機相を、実施例1と同様の条件で、1.5mol/lの塩酸にて3段で洗浄した後、尿素と塩化ナトリウムの共存下に蔭酸にて還元を行なった。還元後の金の品位(ppm)を下記表10に示す。この実施例では有機相中の金濃度の負荷を上昇させたが、不純

物元素の顕著な増加は確認されなかった。

【0067】

【表10】

Ag	Pt	Se	Sb
<0.05	<0.05	0.1	0.05

【0068】比較例1

セレン品位の高い銅電解スライムを用いて、浸出時の塩化物濃度の影響を調べた。即ち、表11の組成(%)の銅電解スライム300gに水を加えて1リットルとし、このスライムの電位を塩素にて1000mV以上に上昇させて浸出を行なった。浸出液の組成(g/l)と残渣の組成(%)及び浸出率(%)を表12に示す。

【0069】

【表11】

Au	Cu	Se	Ag	As	Sb
1.2	7.91	20.0	25.3	5.39	8.78

【0070】

【表12】

	産出量	Au	Cu	Se	Ag	As	Sb	Cl
浸出液	1.02(g/l)	3.05	17.8	46.6	0.37	13.8	23.3	190
残渣	166(g)	0.01	0.32	0.19	44.8	0.1	1.40	14.6
浸出率		99.5	97.2	99.4	0.51	94.3	68.6	

【0071】得られた浸出液を実施例1と同様にDBCにて抽出し、洗浄処理を行なった。その結果、浸出液中の全アンチモン量を100%とした場合、洗浄工程でアンチモンが42.7%、砒素が12.2%沈殿し、沈殿の生成により抽出操作の継続は困難であった。更に、洗浄

後も有機相中にアンチモンが30.8%残存し、後の金回収工程においてアンチモンが加水分解して還元金に混入した。

【0072】そこで、実施例1で使用した表1記載の組成Aの銅電解スライムと、表11記載の銅電解スライムと

を1:1の比率で混合し、上記と同様に塩素浸出を実施した。その結果、塩化物濃度は142g/lまで低下したが、アンチモン濃度は8.29g/lと高かった。

【0073】比較例2

実施例1の表2記載の浸出液とDBCとの比率を変化させ、金濃度が85及び90g/lの溶媒溶液を調製した。この溶媒溶液を1.5mol/lの塩酸と相比O/A=1/1にて混合したところ、金濃度が90g/lでは有機相が水相より重くなり、上下に相が反転した。また、金濃度が85g/lでは、油水分離はするものの、相分離速度はかなり遅くなった。従って、DBC中の金濃度が85g/l以上になると、工業的实施は困難になる。

【0074】比較例3

実施例1で産出した表3記載の抽残液と、TOMAC: TBP=1:1の混合物とを、相比O/A=1/1にて抽出した。この有機相を4分割して、それぞれ0.25、0.50、0.75、1.0mol/lの塩酸を用いて、相比O/A=1/1にて5回洗浄した。洗浄後の溶媒を濾過して懸濁物を回収し、洗浄して乾燥した後、秤量した。その結果を下記表13に示す。

【0075】

【表13】

塩酸濃度(mol/l)	SS(g/l)	溶媒の外観
0.25	2.60	沈殿発生大
0.5	2.33	沈殿発生大
0.75	0.41	沈殿認められず
1	0.14	沈殿認められず

【0076】この結果から分かるように、塩酸濃度が0.75mol/l未満では沈殿が顕著に増大し、ミキサーセトラーでの操作は困難であった。塩酸濃度が0.75mol/l以上では沈殿生成は外観的には認められず、ミキサーセトラーによる操業でも異常は認められなかった。

【0077】比較例4

実施例1において、白金族元素を抽出した後、還元逆抽出を行った有機相(pH3)をそのまま抽出工程に供給したところ、ミキサーセトラー内に沈殿物が大量に発生した。この溶媒に塩酸を添加して、沈殿の発生しない塩酸濃度を調査したが、pHを1以下にして初めて沈殿の生成を防止できることが確認された。

【0078】比較例5

実施例1の表5記載の白金族元素抽出後の抽残液を用い、還元電位を変動させて、セレン及び不純物の還元挙動を調査した。還元温度は65℃とし、バッチ還元を実施した。その結果を、銅、セレン、テルルの沈殿率(%)として表14に示す。

【0079】

【表14】

還元電位(mV)	Cu	Se	Te
519	0.01	27.9	<0.01
493	0.01	90.9	<0.01
449	0.04	91.2	<0.01
413	0.12	93.2	0.51
375	1.42	96.6	26.6

【0080】この結果から、セレンは電位が500mVを超えると還元率が著しく低下し、また400mV未満ではテルルや銅の混入が急激に増大することが判明した。

【0081】比較例6

実施例1の表5に記載の白金族抽出後の抽残液を用い、バッチにてセレン還元時の温度を変えて、白金族元素の還元率(%）、回収したルテニウムとロジウムの不純物品位(ppm)を調査した結果を表15に示す。

【0082】

【表15】

還元温度(℃)	還元電位(mV)	還元率	Ru	Rh
85	460	99.8	96	390
65	430	36.9	<10	32
40	406	11.8	<10	<10

【0083】その結果、50℃未満では不純物品位は低い還元速度が極めて遅く、80℃以上では白金族元素の共沈が非常に大きくなるため、実際ではないことが判明した。一方、40℃では、8時間維持してもセレンの還元率は殆ど上昇しなかった。尚、表15の結果は、電位が低下した直後のサンプリング結果であるため、65℃における実収率は低い、還元時間を4時間まで延長することにより90%以上の還元率が得られることが確認されている。

【0084】比較例7

実施例1の表5に記載の白金族抽出後の抽残液を反応槽に装入し、65℃にて二酸化硫黄を吹込んで、バッチにて460mVに調整したところ、壁面にゴム状のセレンが析出した。

【0085】そこで、実施例1と同様に滞留時間を4時間に維持し、連続的に原液を供給しながら還元した場合について、初期の反応槽内のセレン濃度(g/l)、セレン種晶(セレンメタルの懸濁)の有無が及ぼす影響を調査した。その結果を下記表16に示す。尚、反応後のセレン濃度はいずれの場合もほぼ1g/lであった。この結果から、セレン種晶及び初期セレン濃度の適正化のいずれかが欠如すると、セレンがゴム状になることが確認された。

【0086】

【表16】

Se 種品	初期Se濃度	ゴム状セレン
有り(実施例1)	1	生成無し
無し	1	徐々に生成
有り	10	直ちに生成
無し	10	直ちに生成

【0087】比較例8

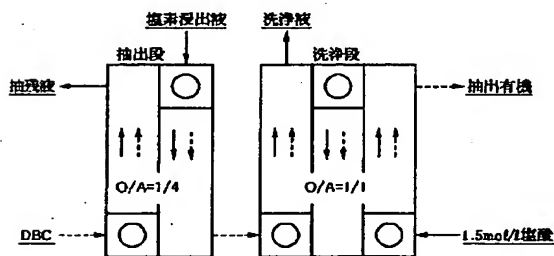
実施例1のテルル還元において、滞留時間と温度は変化させずに、還元電位のみ変化させて、テルル及び銅の還元率(%)を調査した。その結果を表17に示す。表17の結果より、電位が290mV以下では銅の沈殿率が高くなり過ぎ、また370mV以上ではテルルの還元率が著しく低下することが分かる。

【0088】

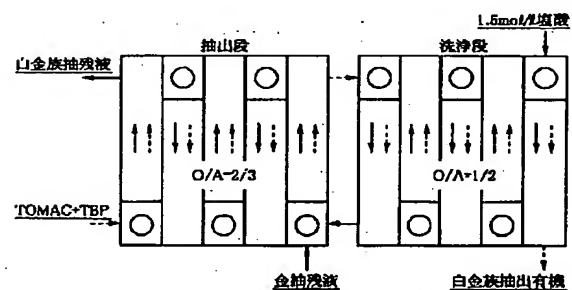
【表17】

還元電位(mV)	Te	Cu
370	42.4	0.2
330	93.1	4.73
275	96.5	33.5

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 金坂 淳
愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金
属鉱山株式会社別子事業所内
- (72)発明者 橋川 隆至
愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金
属鉱山株式会社別子事業所内

- (72)発明者 山田 高裕
愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金
属鉱山株式会社別子事業所内
- (72)発明者 真鍋 義昭
愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金
属鉱山株式会社別子事業所内

Fターム(参考) 4K001 AA04 AA09 AA22 AA26 AA41
BA17 DB04 DB23 DB26 DB31
DB34 HA10 HA12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.